

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月 9日

出願番号

Application Number:

特願2000-342574

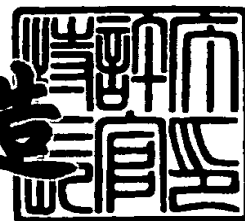
出願人  
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2001年11月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3098975

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAB1003117

【提出日】 平成12年11月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 安尾 耕司

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 堀 喜善

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 近野 義人

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 米津 育郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000001889

    【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100090446

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 司朗

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004596

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用セパレータとその製造方法、および燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板が金属からなる燃料電池用セパレータにおいて、  
前記基板表面には基板と異なる組成の金属からなる金属層が形成されており、  
当該金属層表面には、導電性を有する複数の導電性粒子が相互に融着してなる  
導電性多孔体が接合されているとともに、当該接合面における前記導電性多孔体  
の孔部位と対応する金属層表面には前記基板より耐食性の高い酸化被膜が形成さ  
れている

ことを特徴とする燃料電池用セパレータ。

【請求項 2】 前記酸化被膜は、前記金属層が酸化処理されることにより形  
成され、前記導電性粒子と前記金属層との界面における金属層部位よりも強く酸  
化していることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 3】 前記金属層は、前記基板よりも高い導電性を有することを特  
徴とする請求項 1 または 2 に記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 4】 前記導電性多孔体は、前記基板よりも高い導電性を有するこ  
とを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 5】 前記基板の少なくとも一方の主面には、リブと溝が形成され  
、当該リブ頂部に前記導電性多孔体が接合されていることを特徴とする請求項 4  
に記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 6】 前記基板を構成する材質は、ステンレス鋼、アルミ、アルミ  
合金のいずれかから選択される材質であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいず  
れかに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 7】 前記金属層を構成する材質は、Cr または Cr を 20 wt %  
以上含む Cr 合金であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の燃料  
電池用セパレータ。

【請求項 8】 前記 Cr 合金は、Ni, Ti, Nb, Au, Pt のうち 1 種  
類以上の元素を含む合金であることを特徴とする請求項 7 に記載の燃料電池用セ  
パレータ。

【請求項 9】 前記導電性多孔体を構成する材質は、Ni, Ti, Nb, Au, Pt のうち 1 種類以上の元素を含む金属であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 10】 電解質膜の一方の面にアノード、他方の面にカソードが配され、アノードとカソードの各外側に燃料電池用セパレータが配されたセル構成を有し、前記燃料電池用セパレータのアノード側表面に沿って燃料ガスもしくは液体燃料、前記燃料電池用セパレータのカソード側に沿って酸化剤がそれぞれ流通されることにより発電する燃料電池であって、

前記燃料電池用セパレータとして、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータを用いたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 11】 基板が金属からなる燃料電池用セパレータの製造方法であって、

前記基板表面に、基板よりも高い耐食性を示す酸化被膜となり得る金属からなる金属層を形成する金属層形成ステップと、

形成された金属層表面に、前記基板より高い導電性を有する複数の導電性粒子が相互に融着してなる多孔性の導電層を形成する導電層形成ステップと、

前記金属層および導電性粒子の露出表面を酸化処理する酸化処理ステップと、  
当該導電性粒子の露出表面に形成された酸化物を除去する酸化物除去ステップと

を有することを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項 12】 前記金属層形成ステップは、前記金属層を物理蒸着法を用いて形成することを特徴とする請求項 11 に記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項 13】 前記物理蒸着法に用いるターゲット物質は、酸化物となったときの耐食性が前記基板よりも高い物質であることを特徴とする請求項 12 に記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項 14】 前記導電層形成ステップは、前記多孔性導電層を物理蒸着法を用いて形成することを特徴とする請求項 11 に記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項 1 5】 前記物理蒸着法は、アーク型イオンプレーティング法であることを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項 1 6】 前記酸化物除去ステップは、アーク型イオンプレーティング装置を用いて、不活性ガスをボンバードすることにより酸化物を除去することを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 5 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池に関し、特に、固体高分子型燃料電池などの比較的低温で運転される燃料電池用セパレータの技術の改良に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

燃料電池においては、固体電解質型、熔融炭酸塩型など 5 0 0 ℃ 以上の高温で運転するものの他に、電解質膜としてイオン交換樹脂からなる固体高分子膜を用いることによって、2 0 0 ℃ 以下の比較的低温で運転できる固体高分子型燃料電池が開発されている。

【 0 0 0 3 】

一般的な固体高分子型燃料電池は、固体高分子膜の一方の面にアノード、他方の面にカソードが配されたセルを、水素などの燃料および空気などの酸化剤を流通させる溝と、当該溝同士の間形成されたリブとを備える一対の導電性プレート（以下、この導電性プレートを「セパレータ」という。）を介して多数積層した構成となっている。

【 0 0 0 4 】

こうしたセルを多数積層した固体高分子型燃料電池においては、セパレータの機能が発電効率に大きな影響を及ぼす。通常、セパレータに要求される機能として、高導電性（低接触抵抗）、高耐食性、高親水性、高機械強度（高剛性）、高成形性、薄型・軽量性、ガスの不透過性が挙げられ、これらの機能を一定の範囲

で満たすものとして、従来ではカーボン材料が用いられていた。

【0005】

ところで、より小型で高出力の燃料電池を開発するためには、セパレータの厚みを薄くすることが望まれており、カーボン材料では、その厚みを薄くすると機械強度および成形性に限界があった。そこで、現在では、セパレータの厚みを薄くしても機械強度、成形性に優れた、金属を基板とするセパレータの開発が進められている。

【0006】

ところが、金属を基板とするセパレータを用いる場合には、耐食性および接触抵抗の点で問題がある。すなわち、金属は、一般的に耐食性が低く、通常の燃料電池においてはその反応下において水が存在するため、腐食されやすい。さらに、金属の表面は、酸化により不動態層が形成されるため、カーボン材料に比べて接触抵抗が高く、そのような金属セパレータに通電された場合には電圧降下が大きくなり、燃料電池の性能低下を招くおそれがある。

【0007】

このような問題に対して、例えば、セパレータに用いる基板の金属にステンレス鋼を用い、その表面に金、白金、ニッケルなどの高い耐食性および導電性を有する貴金属材料をメッキする技術がある（例えば、特開平10-228914号公報参照、以下、第1従来技術という。）。この第1従来技術によると、基板に用いられるステンレス鋼は耐食性に優れるとともに、その基板表面には耐食性および導電性に優れた金などがメッキされるので、高耐食性、低接触抵抗を実現することができる。

【0008】

しかし、メッキはピンホール欠陥を生じる可能性があり、完全な被覆が困難であるため、こうしたピンホール欠陥が存在した場合には、この部分に局所的な電池が形成され、セパレータは急速に腐食されてしまう。

これに対して、例えば、特開2000-164228号公報に開示されている技術（以下、第2従来技術という。）がある。

【0009】

図 7 は、第 2 従来技術における燃料電池用セパレータの拡大断面図である。同図に示す燃料電池用セパレータは、ステンレス鋼の基板 3 1 0 0 表面に、耐食性層 3 2 0 0 と、その上に導電層 3 3 0 0 とが多層構造となるように設けられている。この技術によれば、それぞれの層に各機能を分担させるようにしているので、当該セパレータは、高耐食性と低接触抵抗とを実現することができる。

#### 【 0 0 1 0 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この第 2 従来技術では、ステンレス基板表面の耐食性層は、耐食性には優れるものの電気抵抗は高い値を示す。すなわち、上記セパレータにおいては、基板 3 1 0 0 から導電層 3 3 0 0 の間に電気抵抗値の高い耐食性層 3 2 0 0 が存在するので、たとえ耐食性層 3 2 0 0 を薄く形成したとしても厚み方向の電気抵抗が高くなってしまうという問題がある。

#### 【 0 0 1 1 】

本発明は、上記の問題に鑑み、高耐食性を確保するとともに高導電性を確保できる燃料電池用セパレータとこれを用いた燃料電池、および燃料電池用セパレータの製造方法を提供することを目的とする。

#### 【 0 0 1 2 】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明に係る燃料電池用セパレータは、基板が金属からなる燃料電池用セパレータであって、前記基板表面には基板と異なる組成の金属からなる金属層が形成されており、当該金属層表面には、導電性を有する複数の導電性粒子が相互に融着してなる導電性多孔体が接合されているとともに、当該接合面における前記導電性多孔体の孔部位と対応する金属層表面には前記基板より耐食性の高い酸化被膜が形成されていることを特徴とする。

#### 【 0 0 1 3 】

これにより、燃料電池用セパレータは、金属が基板と異なる金属からなるため基板の金属と金属層の金属との組み合わせによって、セパレータの強度、導電性など種々の物性を持たせることができる。また、第 2 従来技術のように電気抵抗値の高い耐食性層を介するのではなく、金属層と導電性多孔体とが直接接合して



いるので、セパレータ内における厚み方向の導電性が向上する。また、導電性多孔体は導電性粒子が融着して形成されているため、接触抵抗も低く保たれ、その粒子間の隙間には保水することも可能となる。さらに、金属層と多孔性導電体との接合面における導電体の孔部位と対応する金属層表面は、基板よりも耐食性に優れる酸化被膜が形成されているので耐食性に優れ、セパレータは高耐食性と低接触抵抗、高導電性を兼ね備えることができる。

## 【 0 0 1 4 】

この場合、前記酸化被膜は、前記金属層が酸化処理されることにより形成され、前記導電性粒子と前記金属層との界面における金属層部位よりも強く酸化していることが、耐食性および導電性を高める観点において好ましい。

また、前記金属層を、前記基板よりも高い導電性を有するようにしたり、前記導電性多孔体を、前記基板よりも高い導電性を有するようにしたりすれば、燃料電池用セパレータの導電性をさらに上げることができる。

## 【 0 0 1 5 】

ここで、燃料電池用セパレータにリブと溝が形成されている場合、接触抵抗を低減するため、少なくともリブ頂部には導電性多孔体を設けることが望ましい。

また、基板の具体的な材質としては、ステンレス鋼、アルミ、アルミ合金のいずれかから選択される材質のものを使用することができる。

金属層における具体的な材質としては、CrまたはCrを20wt%以上含むCr合金を使用することができる。さらに、このCr合金にNi, Ti, Nb, Au, Ptの1種類以上の元素を含むものを用いれば、セパレータの導電性をさらに向上させることができる。

## 【 0 0 1 6 】

導電性多孔体の具体的な材質としては、Ni, Ti, Nb, Au, Ptのうち1種類以上の元素を含む金属を使用することができる。

本発明に係る燃料電池用セパレータの製造法は、基板が金属からなる燃料電池用セパレータの製造方法であって、前記基板表面に、基板よりも高い耐食性を示す酸化被膜となり得る金属からなる金属層を形成する金属層形成ステップと、形成された金属層表面に、前記基板より高い導電性を有する複数の導電性粒子が相

互に融着してなる多孔性導電層を形成する導電層形成ステップと、前記金属層および導電性粒子の露出表面を酸化処理する酸化処理ステップと、当該導電性粒子の露出表面に形成された酸化物を除去する酸化物除去ステップとを有することを特徴とする。

#### 【0017】

これにより、金属層と導電性粒子との間が直接接するように形成することができるため、接触抵抗が低く保たれるとともに、金属層の露出表面においては基板より耐食性に優れる酸化物層が被膜されるので、導電性および耐食性に優れる燃料電池用セパレータを製造することができる。

ここで、金属層の形成方法としては物理蒸着法を用いることができる。これによれば、均質な金属層を形成することができる。この物理蒸着法に用いるターゲット物質に、酸化物となったときの耐食性が基板よりも高い物質を用いれば、金属層が酸化して形成される酸化被膜は、さらに耐食性に優れるので燃料電池用セパレータの耐食性が向上する。

#### 【0018】

また、導電層形成ステップにおいて、多孔性導電層を物理蒸着法を用いて形成すれば、導電性粒子が相互に融着した導電層を均質に形成することができる。

ここで、この物理蒸着法としてアーク型イオンプレーティング法を用いれば、より短時間に効率よく多孔性導電層を形成することができる。

また、酸化物除去ステップにおいて、アーク型イオンプレーティング装置を用いて不活性ガスをボンバードすることにより、金属層の酸化被膜は残しつつ、導電性粒子に形成される酸化物層を選択的に除去することができる。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る燃料電池用セパレータの実施の形態を、固体高分子型燃料電池に適用した場合について図面を参照しながら説明する。

##### (1) 固体高分子型燃料電池のセル構成

図1は、固体高分子型燃料電池の要部分解斜視図であり、1つのセルユニットを示している。

## 【 0 0 2 0 】

同図に示すように、セルユニット 1 0 は、セル 2 0 と、それを挟持するアノード側セパレータ 3 0、カソード側セパレータ 4 0 とから構成される。

セル 2 0 は、固体高分子膜 2 1、アノード 2 2、カソード 2 3 を備え、固体高分子膜 2 1 を介してアノード 2 2、カソード 2 3 が対向して設けられる。

固体高分子膜 2 1 は、電解質としてのイオン交換樹脂からなる膜であり、アノード 2 2、カソード 2 3 は、それぞれ貴金属触媒が担持された担体を含むシート状成型体である。

## 【 0 0 2 1 】

アノード側セパレータ 3 0 のアノード 2 2 と対向する側の主面には、アノード側流路 3 0 a とアノード側リブ 3 0 b とが交互に繰り返して形成され、カソード側セパレータ 4 0 のカソード 2 3 と対向する側の主面には、カソード側流路 4 0 a とカソード側リブ 4 0 b とが交互に繰り返して形成されている。

図 2 は、アノード側セパレータ 3 0 を、アノード側流路 3 0 a に沿った方向から見た断面図を示す。なお、カソード側セパレータ 4 0 は、アノード側セパレータ 3 0 と略同じ構成であるので、以下、アノード側セパレータ 3 0 を例にセパレータの構成を説明する。

## 【 0 0 2 2 】

同図に示すように、アノード側セパレータ 3 0 は、アノード側流路 3 0 a とアノード側リブ 3 0 b とが交互に繰り返して形成された基板 3 1 の一主面に中間層 3 2 と導電層 3 3 が形成されて構成される。この中間層 3 2 と導電層 3 3 は、アノード側流路内面 3 4 およびアノード側リブ頂部 3 5 の表面全体にわたってほぼ均一の厚さで形成されており、保水性、親水性を向上させ、接触抵抗を低減する働きを備える。アノード側セパレータ 3 0 は、図 1 に示すようなセルユニット 1 0 を組み立てた状態において、アノード側リブ頂部 3 5 がアノード 2 2 に当接して押圧された状態で固定される。

## 【 0 0 2 3 】

このようなセルユニット 1 0 を備えた燃料電池においては、その稼働時には図 1 に示すように、アノード側流路 3 0 a に燃料ガス、カソード側流路 4 0 a に空

気が供給される。そして、アノード 2 2 側に供給される燃料ガス中の水素は、プロトン ( $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ) となり、固体高分子膜 2 1 中をカソード 2 3 側へ移動する。一方、カソード 2 3 側に供給されるカソードガス中の酸素は、固体高分子膜 2 1 中を移動してきたプロトンと反応して水を生じる ( $2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ )。この化学反応機構 (発電反応) によって生成する水、ならびに燃料ガスに供給された加湿水によって、アノード側流路 3 0 a、カソード側流路 4 0 a は湿潤状態となる。

## 【 0 0 2 4 】

## (2) セパレータ表面の構成

図 3 は、アノード側セパレータ 3 0 の対向面側の表面 (アノード側流路 3 0 a およびアノード側リブ 3 0 b) 付近の拡大断面図である。

同図に示すように、アノード側セパレータ 3 0 は、基板 3 1、中間層 3 2、導電層 3 3 を備え、基板 3 1 の対向面側表面に中間層 3 2 が積層され、その上に導電性粒子 3 3 0 がランダムに積層されて複雑に多孔化された導電層 3 3 が形成されて構成されている。この中間層 3 2 と導電性粒子 3 3 0、および導電性粒子 3 3 0 同士の間においては、それぞれが融着されており、導電性粒子 3 3 0 は剥離しにくい構造となっている。

## 【 0 0 2 5 】

基板 3 1 は、耐食性に優れた材質の SUS 3 0 4 鋼、SUS 3 1 6 鋼などステンレス鋼、あるいは、軽量性に優れたアルミ、アルミ合金などから構成される。

中間層 3 2 は、金属層 3 2 1 と酸化物層 3 2 2 とから構成される。

金属層 3 2 1 は、酸化物となった場合に基板 3 1 よりも耐食性に優れる物質からなり、基板 3 1 のアノード 2 2 対向面上に膜状に形成される。ここで、金属層 3 2 1 が、基板 3 1 よりさらに導電性が高い材質 (例えば、Cr や Cr を 2 0 w t % 以上含む Cr 合金) のものであれば、セパレータの導電性が向上するので好ましい。さらに、金属層 3 2 1 が Cr を 2 0 w t % 以上含むとともに、基板 3 1 よりさらに導電性が高い材質 (例えば、Ni, Ti, Nb, Au, Pt のうち、1 種類以上の元素を含む金属) を含む合金であれば、セパレータの導電性も向上するのでさらに好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

この金属層 3 2 1 における、導電性粒子 3 3 0 が融着していない露出表面部分には、酸化処理されることにより形成される酸化物層 3 2 2 が被膜されている。

酸化物層 3 2 2 は、基板 3 1 よりも耐食性に優れる酸化物（たとえば、酸化クロム）からなり、金属層 3 2 1 の露出部分、すなわち導電性粒子 3 3 0 と金属層 3 2 1 が融着していない部分を被膜するように形成されている。

## 【 0 0 2 7 】

この酸化物層 3 2 2 は、金属層 3 2 1 および基板 3 1 への酸素の透過を防ぐ保護層の役割を果たし、燃料電池の稼動中に発生する金属層 3 2 1 の酸化の進行を抑制するものであれば、金属層 3 2 1 を酸化した酸化被膜であってもよいし、耐食性に優れる他の金属酸化物などが積層されたものであってもよい。酸化物層 3 2 2 は、酸素の透過を防ぐために金属層 3 2 1 の露出表面全面を覆うように形成されていることが好ましいが、必ずしも全面である必要はなく、部分的にでも形成されていれば、少なくともその部分における酸化の進行を防ぎ、耐食性を上げることができる。

## 【 0 0 2 8 】

導電層 3 3 は、導電性粒子 3 3 0 からなり、この導電性粒子と金属層 3 2 1 との融着、および導電性粒子 3 3 0 同士の融着により複雑に多孔化されて構成されている。そのため、導電層 3 3 は、その孔間に水分を保持することができ、高い保水性、親水性を保つことができるうえ、アノード側リブ 3 0 b がセルユニット 1 0 に組み付けられた場合（図 1 参照）、アノード側リブ頂部 3 5（図 2）がアノード 2 2 へ押圧されるので、柔軟なシート状成形体であるアノード 2 2 が変形して導電層 3 3 との密着度を高める結果、その接触抵抗を低減する効果を有する。

## 【 0 0 2 9 】

導電性粒子 3 3 0 は、遷移金属からなる導電性粒子であり、接触抵抗を低減する観点から基板よりも導電性が高いことが好ましく、例えば、INCOLOY<sup>R</sup>

8 0 0（ハンティントンアロイズカナダリミテッド社登録商標、成分比 Ni : Cr : Fe = 3 3 : 2 1 : 4 5）や、Ni / Mo 鋼（成分比 Ni : Mo = 6

4 : 3 0) から構成される。ここで、遷移金属の組成として、Ni, Ti, Nb, Au, Pt の内、1 種類以上の元素を含むようにすれば、導電性が向上し、電気抵抗が低下することから接触抵抗も低減する。また、Cr を含むアモルファス金属とすれば、さらに耐食性が向上する。導電性粒子 3 3 0 の固体状態としては、結晶性の金属であってもよいが、アモルファス化された金属である方が好ましい。一般的にアモルファス金属は、結晶相に見られる粒界、転位といった不均一構造を含まず、局所的に化学ポテンシャル差を生じる可能性が小さいので、耐食性が向上する。

#### 【0 0 3 0】

この導電性粒子 3 3 0 は、金属層 3 2 1 との界面である各ポイント P 1 において直接融着されている。このポイント P 1 においては酸化物層が存在しないので、セパレータはその接触抵抗を低く維持することができる。すなわち、電気抵抗値の高い酸化物層が導電層から基板までの電流経路に存在すれば、燃料電池の稼動時にはセパレータの厚み方向に電気抵抗値が大きくなり、電流が流れるときに電圧ロスが増大して燃料電池の性能が低下してしまうが、上述したような構成によれば電気抵抗値の高い酸化物層が電流経路に存在しないので、耐食性層を設ける第 2 従来技術に比べ、セパレータの導電性を高めることができる。

#### 【0 0 3 1】

さらに、上述したように金属層 3 2 1 の露出表面部分には、膜状に形成された酸化物層 3 2 2 を備えるため、金属層 3 2 1 の酸化の進行が抑制され、セパレータとしての耐食性は向上する。

なお、燃料電池の使用中には、燃料電池用セパレータは酸素あるいは水の存在下に置かれるため、金属層 3 2 1 の酸化が進行する可能性があるが、その場合においても酸化物層 3 2 2 は、導電性粒子 3 3 0 と金属層 3 2 1 との界面であるポイント P 1 における金属層 3 2 1 部位より強く酸化している状態が保たれる。すなわち、ポイント P 1 における金属層 3 2 1 は、酸化物層 3 2 2 や導電性粒子 3 3 0 により酸素に晒されにくい状態となっており、酸化物層 3 2 2 と比べ酸化が遅れるので電気抵抗の高い酸化物に変化しにくい。そのため、本発明に係るセパレータは、厚み方向における電気抵抗ならびに接触抵抗を低く保ち、かつ

耐食性も良好である。

#### 【 0 0 3 2 】

また、導電層 3 3 は、導電性粒子 3 3 0 が融着されたものであるため多孔質であって、保水性も有している。これは燃料電池の運転時に固体高分子膜 2 1 やアノード 2 2 (カソード 2 3) を均一的に保湿する効果がある。

この導電層 3 3 の厚みは、十分な保水性を保つために、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、さらに、製膜速度を鑑みた生産効率の観点から望ましくは、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、導電層 3 3 は、基板 3 1 のアノード 2 2 と対向する側の表面全体に形成することが望ましいが、アノード側リブ 3 0 b の表面に形成されていれば、アノードの接触抵抗を低くする効果は得られるので、必ずしも表面全体にわたって形成する必要はない。また、導電性や耐食性に優れるという点において、導電性粒子 3 3 0 すべてが上記のようなアモルファス金属であることが好ましいが、導電層 3 3 の表層など一部だけであってもかまわない。導電層 3 3 の一部分でも機能的に優れている部分があれば、その効果が現れると考えられるからである。

#### 【 0 0 3 3 】

##### (3) セパレータの製造方法

次に、アノード側セパレータの製造方法について図 4 を用いて説明する。

図 4 は、各製造段階におけるアノード側セパレータ 3 0 のアノード対向面側における表面付近を側面から見た拡大断面図であり、図 4 (a) から図 4 (e) にかけて工程順に進行する。

#### 【 0 0 3 4 】

##### ① 金属層形成工程

まず、アーク型イオンプレーティング装置を用いて、基板 3 1 表面に対して所定のバイアス電圧を加えると同時に、不活性ガス (Ar ガスなど) をボンバードする。これにより基板 3 1 表面は、残存している不純物などが不活性ガスの衝突により弾き飛ばされるので、清浄化される。

#### 【 0 0 3 5 】

その後、図 4 (a) に示すように、清浄化された基板 3 1 表面に対して、Cr

からなる金属層 3 2 1 を形成する。この金属層 3 2 1 の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ溶射法、およびアーク型イオンプレーティング法などの物理蒸着法が適している。このような物理蒸着法を用い、形成条件を適宜調整することにより、平方センチメートルオーダの大きな面積に均一な厚さの金属層を製膜することができる。特に、製膜速度の速いアーク型イオンプレーティング法を用いて、所定のバイアス電圧を印加しながら製膜すれば、C r からなる金属層 3 2 1 を短時間に形成することができる。

#### 【 0 0 3 6 】

##### ②導電層形成工程

次に、このように金属層 3 2 1 が製膜された基板 3 1 に対して、図 4 ( b ) に示すように導電性粒子 3 3 0 を融着させ、導電層 3 3 を途中まで形成する。この導電層の形成には、上述したような物理蒸着法が適している。ここで、ターゲット物質 ( C r ) を、アーク型イオンプレーティング装置を用いてイオンプレーティングすれば、導電層を短時間に形成することができる。

#### 【 0 0 3 7 】

##### ③露出表面酸化工程

次に、図 4 ( c ) に示すように、導電性粒子 3 3 0 が融着されたアノード側セパレータ 3 0 における金属層 3 2 1 の露出表面を酸化させ、酸化物層 3 2 2 を形成する。この酸化物層 3 2 2 は、例えば、アーク型イオンプレーティング装置を用いて、所定のバイアス電圧を印加しながら  $O_2$  ガス存在下でボンバード処理を行うことにより得られる。ただし、この工程では、導電性粒子 3 3 0 の露出表面にも酸化物層 3 3 1 が形成される。

#### 【 0 0 3 8 】

##### ④酸化物層除去工程

そして、アーク型イオンプレーティング装置を用いて所定のバイアス電圧を印加しつつ、不活性ガス ( A r など ) 存在下で不活性ガスボンバード処理を行い、図 4 ( d ) に示すように、上記酸化物層 3 2 2 , 3 3 1 のうち、主に導電性粒子 3 3 0 の表面に形成された酸化物層 3 3 1 を取り除く。

#### 【 0 0 3 9 】



これにより、図 4 (d) に示すように、導電性粒子 3 3 0 の露出表面の酸化物層 3 3 1 が除去され、金属層 3 2 1 の露出表面、すなわち導電性粒子 3 3 0 が融着していない部分の酸化物層 3 2 2 は酸化された状態のまま残る。このように選択的に酸化物層 3 3 1 が除去されるのは、不活性ガス (A r) 分子が導電性粒子 3 3 0 の露出されている部分、すなわち酸化物層 3 3 1 に対して主に衝突すると考えられるからである。他方、酸化物層 3 2 2 は、導電性粒子 3 3 0 の入り組んだ位置に存在するため、ボンバードされる不活性ガス (A r) 分子が酸化物層 3 2 2 に到達しにくく、除去されずに残ると考えられる。

【 0 0 4 0 】

#### ⑤導電層積み増し工程

最後に、上記導電層形成工程と同様の方法を用いて、図 4 (e) に示すように、導電性粒子 3 3 0 の上に導電性粒子 3 3 0 をさらに積み増し、導電層 3 3 を形成する。上記酸化物除去工程において、導電性粒子 3 3 0 表面は、略酸化物が除去された状態に形成されるものの、若干の酸化物が残る場合が存在すると考えられるが、このように導電性粒子を積み増しすることによって、上記酸化物による接触抵抗の高まりを防止することができる。すなわち、酸化物層 3 3 1 が導電性粒子 3 3 0 表面に残存した場合、セルユニットとして組み立てられたアノード側セパレータ 3 0 は、アノード 2 2 と接する部分において酸化物層が存在すると接触抵抗が高まる恐れがある。しかしながら、この積み増しを行うことにより、電池として組み立てられたときに、導電層 3 3 は、アノード 2 2 と接する部分における導電性粒子 3 3 0 が酸化されていないことになる。したがって、アノード側セパレータ 3 0 は、アノード 2 2 との接触面に電気抵抗の高い酸化層が存在しないため、接触抵抗が低く保たれる。

【 0 0 4 1 】

なお、アノード側セパレータ 3 0 は、こうして基板 3 1 表面に導電性粒子 3 3 0 からなる導電層 3 3 を形成した後に、プレス成型などによりアノード側流路 3 0 a、アノード側リブ 3 0 b (図 1) を成形することによって作製することがリブ表面と流路内面全体に均一に導電層 3 3 を形成する上で望ましいが、逆に、基板 3 1 表面にアノード側流路 3 0 a、アノード側リブ 3 0 b を形成してから導電

層 3 3 を形成することも可能である。

【 0 0 4 2 】

( 4 ) 評価実験

以下、本発明に係る燃料電池用セパレータの性能を評価するためにテストサンプルを作製し、作製したテストサンプルについて性能評価実験を行い、実験結果を検討する。

作製したテストサンプルは、いずれも 5 0 m m × 4 0 m m × 2 m m の平板形状のものを作製した。

【 0 0 4 3 】

〈テストサンプル 1〉

基板として S U S 3 1 6 鋼からなる平板プレートを用い、金属層の形成には C r を使用し、導電層の形成には、I N C O L O Y <sup>R</sup> 8 0 0 を使用した。

上記アーク型イオンプレーティング装置を用いて、まず、基板に付着した不純物などを取り除くために、メタルボンバードを行った ( バイアス電圧 : - 6 0 0 V × 1 2 0 秒 ) 。

【 0 0 4 4 】

その後、C r ターゲットを用いてアーク型イオンプレーティング法 ( バイアス電圧 : - 3 0 V × 2 8 8 0 秒 ) により、C r からなる中間層を形成した。

次に、この中間層が形成された基板に対し、再び中間層表面に付着している不純物を取り除くため A r ボンバード ( バイアス電圧 : - 6 0 0 V × 1 2 0 秒 ) を行った後、I N C O L O Y <sup>R</sup> 8 0 0 ターゲットを用いてアーク型イオンプレーティング法 ( バイアス電圧 : - 3 0 V × 6 0 0 秒 ) により導電層を途中まで形成した。

【 0 0 4 5 】

そして、アーク型イオンプレーティング装置内に O <sub>2</sub> ガスを導入し、O <sub>2</sub> ボンバード ( バイアス電圧 : - 1 0 0 V × 6 0 秒 ) を行うことにより中間層の露出面および導電性粒子表面を酸化させた。その後、A r ガスを導入し、A r ボンバード ( バイアス電圧 : - 6 0 0 V × 6 0 秒 ) を行うことにより主に導電性粒子表面の酸化物を選択的に除去した。

【 0 0 4 6 】

最後に、再度 INCOLOY<sup>R</sup> 800 ターゲットを用いて導電性粒子の積み増しを行うことで導電層を所定の高さまで形成した（バイアス電圧：-30V×6000秒）。

上記方法によって、基板表面に中間層、さらに導電層が形成されたテストサンプルを得た。

【 0 0 4 7 】

＜テストサンプル2＞

上記テストサンプル1と導電層の組成が異なる他は、テストサンプル1と同様に作製した。テストサンプル2における導電層を形成するターゲットに、Ni/Mo鋼（Ni：Mo=64：30）を用い、アーク型イオンプレーティング法（バイアス電圧：-20V×300秒（一部形成時）、900秒（積み増し時））を用いて形成した。

【 0 0 4 8 】

＜比較サンプル1＞

基板としてSUS316鋼からなる平板プレートの両表面を酸処理して評価用セパレータを得た。

＜比較サンプル2＞

基板としてSUS316鋼からなる平板プレートの両表面を酸処理した後、その両表面をNiメッキして評価用セパレータを得た。

【 0 0 4 9 】

＜比較サンプル3＞

基板としてSUS316鋼からなる平板プレートの両表面を酸処理した後、その両表面をNiメッキした上にAuメッキして評価用セパレータを得た。

＜比較サンプル4＞

基板としてはSUS316鋼からなる平板プレートを用い、中間層にはクロム酸化物のみを形成し、導電層の形成には、ターゲットとしてNi/Mo鋼（Ni：Mo=64：30）を使用した。

【 0 0 5 0 】

まず、上記アーク型イオンプレーティング装置を用いて、基板に付着している不純物などを取り除くために、メタルボンバードを行った（バイアス電圧：-600V×120秒）。その後、O<sub>2</sub>ガスを導入するとともにCrターゲットを用いてアーク型イオンプレーティング（バイアス電圧：-30V×2000秒）を行い、酸化クロムのみからなる中間層を形成した。

## 【0051】

次に、この中間層が形成された基板に対し、再び中間層表面に付着している不純物を取り除くためArボンバード（バイアス電圧：-600V×120秒）を行った後、Ni/Mo鋼ターゲットを用いてArガスを注入しつつアーク型イオンプレーティング法（バイアス電圧：-20V×1200秒）により導電層を形成した。

## 【0052】

上記方法によって、中間層が酸化クロムのみから形成されている評価用セパレータを得た。

## 〔実験1〕

上記作製したテストサンプル1、2と、比較サンプル1～4の評価用セパレータの接触抵抗値を測定して評価を行う。

## 【0053】

図5は、各評価用セパレータの接触抵抗を測定する方法を示す図である。

同図に示すように、各テストサンプル1、2、および比較サンプル1～4において作製された評価用セパレータ51は、それぞれ所定寸法に裁断された2枚のカーボンペーパー52（東レ社製 TGP-H060）を介して、表面に金メッキが施された2枚の銅板53により挟持される。

## 【0054】

この2枚の銅板53を端部として、一般的に用いられる交流4端子法により、 $30.5926 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  ( $30 \text{ kgf/cm}^2$ ) の締付圧を加えたときの抵抗値Aを測定した。同様に、1枚のカーボンペーパー52を2枚の銅板53により挟持して交流4端子法により上記締付圧を加えたときの抵抗値Bを測定した。そして、この抵抗値Aから抵抗値B、および予め求めておいた評価用セパレータ5

1、カーボンペーパー52、および銅板53の総バルク抵抗値Cを差し引くことにより、評価用セパレータ51の表面層とカーボンペーパー52間の接触抵抗値を得た。その結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

	母材	中間層	高導電層	接触抵抗値( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
テストサンプル1	SUS316	Cr+酸化Cr	INCOLOY® 800	5
テストサンプル2	SUS316	Cr+酸化Cr	Ni/Mo	3
比較サンプル1	SUS316	—	—	30
比較サンプル2	SUS316	—	Niメッキ	3
比較サンプル3	SUS316	—	Niメッキ+Auメッキ	2
比較サンプル4	SUS316	酸化Cr	Ni/Mo	25

表 1 に示すように、テストサンプル 1 およびテストサンプル 2 とともに、比較サンプル 1 および比較サンプル 4 と比べて接触抵抗値が大幅に低減されていることが分かる。また、評価用セパレータ表面に Ni メッキした比較サンプル 2, 3 と比較すると、各テストサンプル 1, 2 の接触抵抗値は等しいか若干大きくなるものの、燃料電池への使用には差し支えない程度である。

## 【 0 0 5 6 】

## 〔実験 2〕

上記作製したテストサンプル 1, 2 と比較サンプル 1 ~ 4 の評価用セパレータをイオン交換水に浸漬して、溶け出したイオンによるイオン導電性の変化を測定すること、および顕微鏡観察により、評価用セパレータの腐食評価を行う。

内部が P T F E コーティングされた容器中に、イオン交換水（1 5 0 m l、初期のイオン導電性 =  $1 \mu S / c m$ ）を注ぎ、この水中に各評価用セパレータをその長手方向における長さの 1 / 2 まで浸漬させた状態を維持し、イオン交換水の温度を 8 0 °C に保って、3 0 0 0 時間保持した後のイオン交換水のイオン導電性をイオン導電率計（YOKOGAWA 製 Model SC82）を用い測定した。

## 【 0 0 5 7 】

なお、ブランクとして、上記容器中にイオン交換水のみを 8 0 °C に保って、3 0 0 0 時間経過したときのイオン導電性についても測定した。これらの結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 5 8 】

## 【表 2】

	母材	中間層	高導電層	顕微鏡検査	イオン導電率( $\mu$ S/cm)
テストサンプル1	SUS316	Cr+酸化Cr	INCOLOY® 800	外的変化なし	7
テストサンプル2	SUS316	Cr+酸化Cr	Ni/Mo	外的変化なし	10
比較サンプル1	SUS316	—	—	外的変化なし	20
比較サンプル2	SUS316	—	Niメッキ	腐食	—
比較サンプル3	SUS316	—	Niメッキ+Auメッキ	腐食	—
比較サンプル4	SUS316	酸化Cr	Ni/Mo	外的変化なし	10
ブランク	—	—	—	—	1(初期)→7(3000時間後)

表 2 からわかるように、比較サンプル 2, 3 においては、顕微鏡観察においてピンホール部分に腐食が確認された。これは、金属層の形成をメッキで行っているため、ピンホールの出現が不可避であり、このピンホールでの腐食が避けられなくなっているためであると考えられる。

## 【 0 0 5 9 】

また、比較サンプル 1 においては、外的な変化は見られないが、イオン導電性が  $20 \mu S / cm$  と高くなっており、腐食が起こっていることが推察される。

比較サンプル 4 においては、外的変化も生じておらずイオン導電性も良好であり、腐食は起こっていないと考えられるが、実験 1 において検証されたように接触抵抗に劣る。

## 【 0 0 6 0 】

一方、本実施の形態に係るテストサンプル 1, 2 においては、外的な変化が観察されないとともに、イオン導電性もブランク ( $7 \mu S / cm$ ) とほとんど変わらないことから腐食が抑制されていることが分かる。

実験 1、実験 2 の結果を総合して判断すると、本発明に係るテストサンプル 1, 2 の評価用セパレータは、基板表面に形成された導電性に優れる金属層と導電層とが酸化物層を介さずに直接融着しているので導電性が高くなり、かつ、金属層の露出面には耐食性に優れる酸化物層が被膜されているので、十分な耐食性を得ることができると考えられる。これは、上記実施の形態で説明した燃料電池用セパレータが適用された燃料電池においては、セパレータの導電性が高いので電圧ロスが少なく、耐食性が優れているので長期的に安定した電圧を外部に供給することができることを示している。

## 【 0 0 6 1 】

なお、上記セルユニット 10 の説明では、アノード側セパレータ 22、カソード側セパレータ 23 の各流路 30a, 40a は、図 1 に示すように基板の一方の面に形成されていたが、図 6 に示すように、基板を波型断面形状として導電層および流路をセパレータ 24 の両面に形成するようにしてもよい。このようにすることにより、いわゆるバイポーラプレートを構成することができるので、セルユニットを積層して用いる場合にはセパレータを構成する部材の枚数を減らすこと



ができ、セパレータを薄くするのに適している。このセパレータ 2 4 は、薄い平板の基板の両面に導電層を形成後、波形状にプレス加工することにより形成することができる。

#### 【 0 0 6 2 】

また、上記実施の形態では、固体高分子型燃料電池を例にとって説明してきたが、本発明は、直接メタノール型燃料電池、リン酸型燃料電池など、およそ 5 0 0 ℃ 以下の比較的低温で稼動される燃料電池であれば適用することができる。これらの燃料電池においても、燃料電池用セパレータが、高耐食性、高導電性（低接触抵抗）を確保することできるので、電圧ロスが少ないうえ、長期的に安定した性能を示す。

#### 【 0 0 6 3 】

##### 【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明に係る燃料電池用セパレータは、基板が金属からなる燃料電池用セパレータであって、前記基板表面には基板と異なる組成の金属からなる金属層が形成されており、当該金属層表面には、導電性を有する複数の導電性粒子が相互に融着してなる導電性多孔体が接合されているとともに、当該接合面における前記導電性多孔体の孔部位と対応する金属層表面には前記基板より耐食性の高い酸化被膜が形成されているので、導電性粒子と金属層とが直接接することにより高導電性を確保することができる一方、酸化被膜により高耐食性も確保することができる。

#### 【 0 0 6 4 】

また、本発明に係る燃料電池用セパレータの製造方法は、基板が金属からなる燃料電池用セパレータの製造方法であって、前記基板表面に、基板よりも高い耐食性を示す酸化被膜となり得る金属からなる金属層を形成する金属層形成ステップと、形成された金属層表面に、前記基板より高い導電性を有する複数の導電性粒子が相互に融着してなる多孔性導電層を形成する導電層形成ステップと、前記金属層および導電性粒子の露出表面を酸化処理する酸化処理ステップと、当該導電性粒子の露出表面に形成された酸化物を除去する酸化物除去ステップとを有することを特徴とするので、導電性と耐食性に優れた燃料電池用セパレータを製造

することができる。

【 0 0 6 5 】

さらに、上記セパレータを用いた本発明の燃料電池によれば、電圧ロスを少なくするとともに長期間にわたって安定した性能を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施の形態に係る固体高分子型燃料電池の要部分解斜視図である。

【図 2】

上記燃料電池を構成するアノード側セパレータの断面図である。

【図 3】

上記燃料電池を構成するアノード側セパレータ表面の拡大断面図である。

【図 4】

アノード側セパレータの製造方法を示す図である。

【図 5】

評価用セパレータの接触抵抗を測定する方法を示す図である。

【図 6】

セパレータの形状の一例を示すための斜視図である。

【図 7】

従来のセパレータの拡大断面図である。

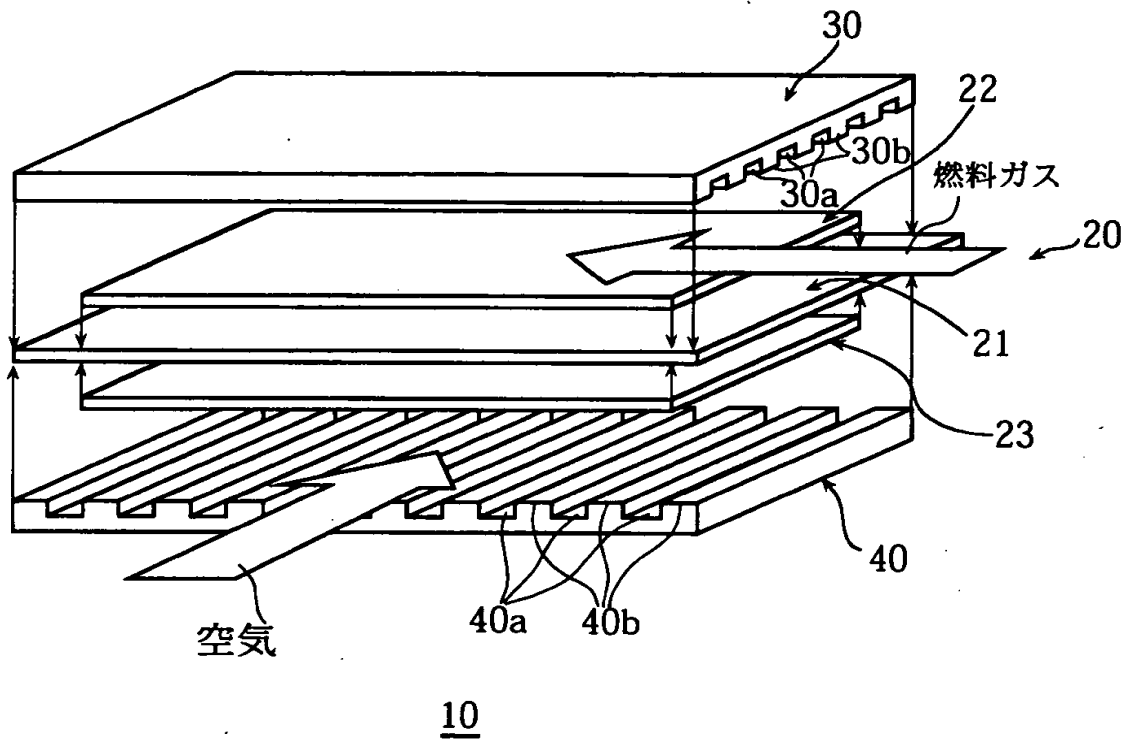
【符号の説明】

1 0	セルユニット
2 0	セル
2 1	固体高分子膜
2 2	アノード
2 3	カソード
3 0	アノード側セパレータ
3 0 a	アノード側流路
3 0 b	アノード側リブ
3 1	基板

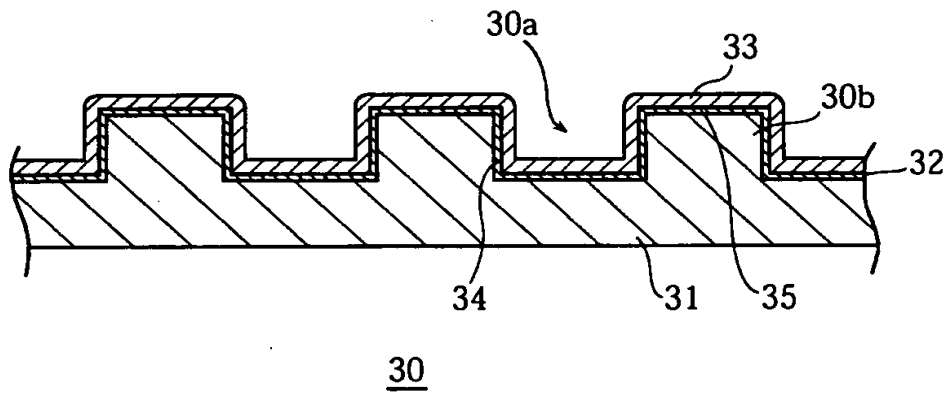
3 2	中間層
3 3	導電層
3 4	アノード側流路内面
3 5	アノード側リブ頂部
4 0	カソード側セパレータ
4 0 a	カソード側流路
4 0 b	カソード側リブ
3 2 1	金属層
3 2 2, 3 3 1	酸化物層
3 3 0	導電性粒子

【書類名】 図面

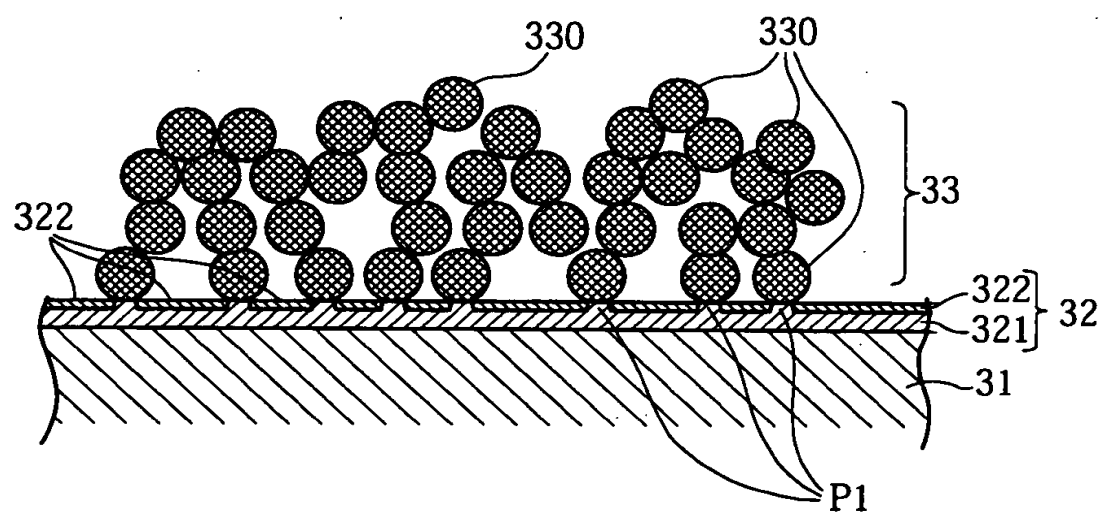
【図 1】



【図 2】

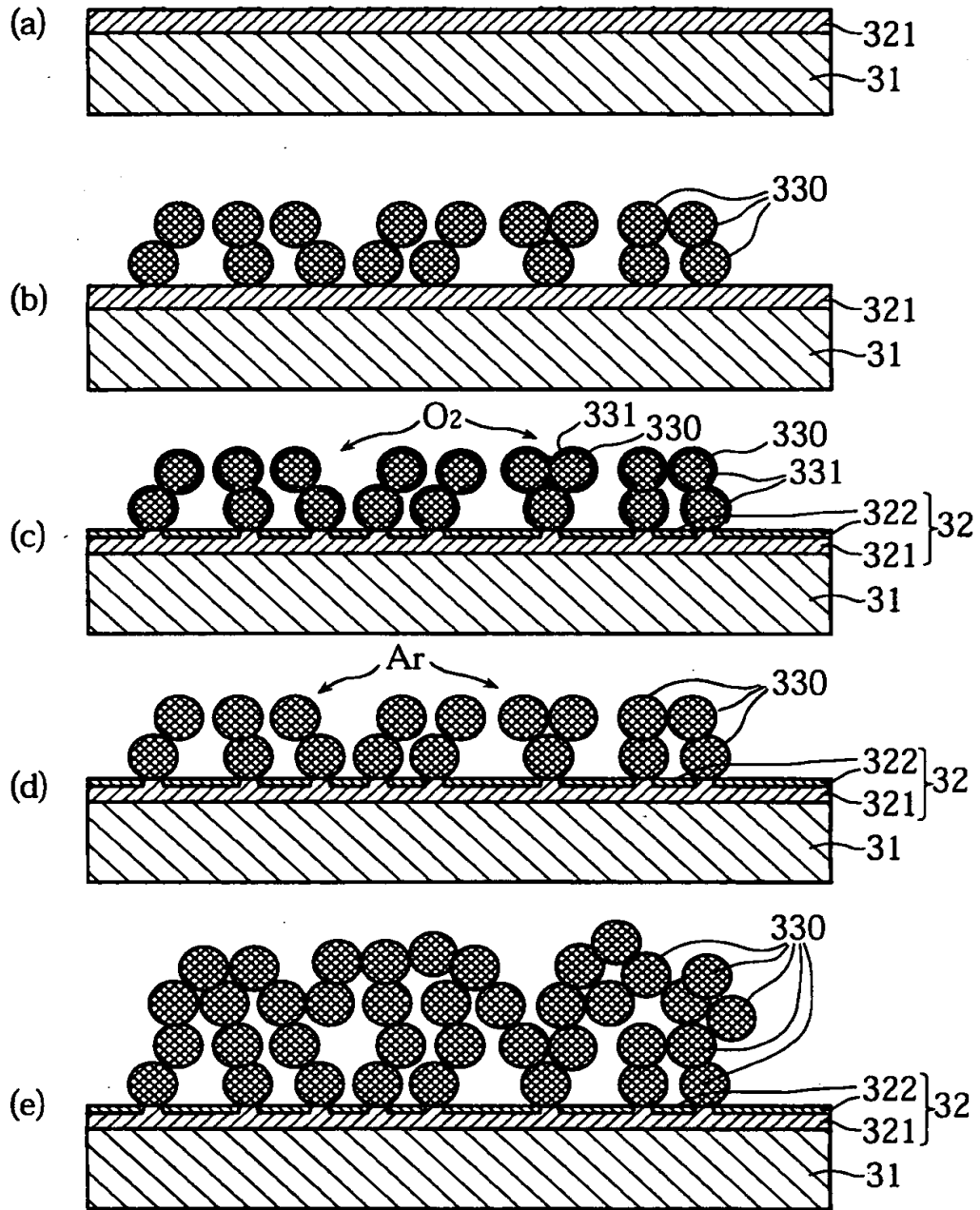


【図 3】

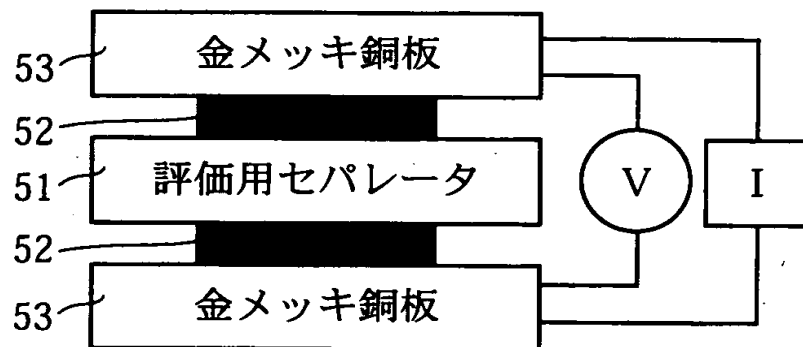


30

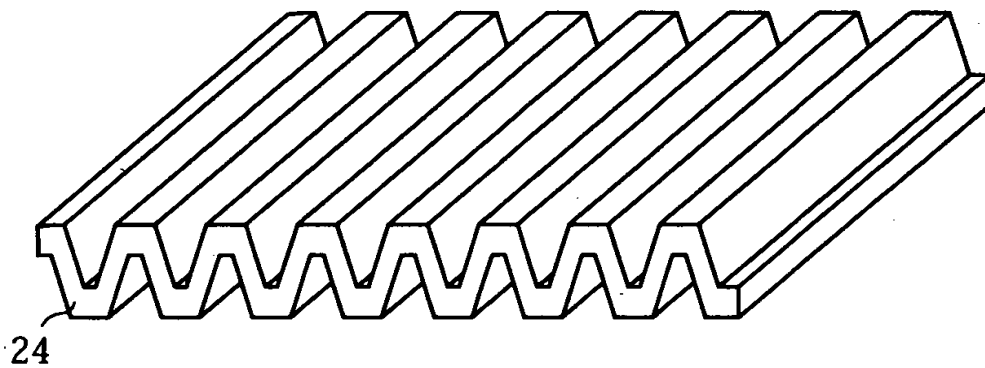
【図 4】



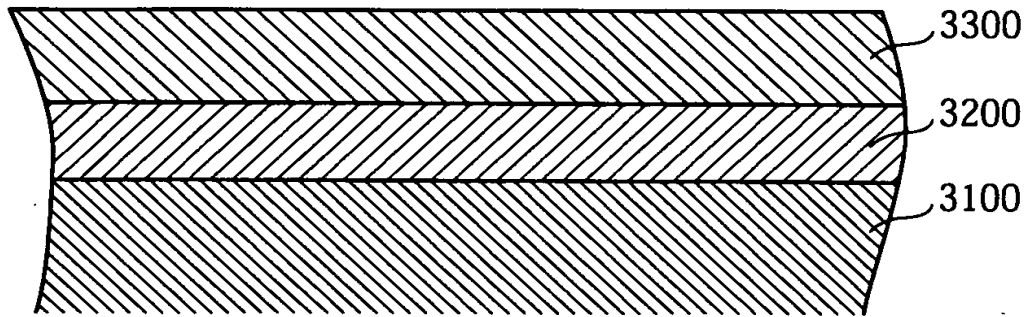
【図 5】



【図 6】



【 図 7 】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属を基板とした燃料電池用セパレータにおいて、高耐食性と高導電性を確保することができる燃料電池用セパレータを提供する。

【解決手段】 ステンレス鋼からなる基板 3 1 の表面に金属層 3 2 1 を備え、その上に導電性に優れる導電性粒子 3 3 0 が相互に融着した導電層 3 3 を備える。ここで、導電性粒子 3 3 0 と金属層 3 2 1 とが融着していない金属層 3 2 1 の露出表面には耐食性に優れる酸化物層 3 2 2 が被膜されている。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名 三洋電機株式会社